

核磁気共鳴スペクトルの基礎演習：クロロアルカン

橋本 典史*

Basic Exercises of Nuclear Magnetic Resonance Spectra : Chlorinated Alkanes

Norifumi HASHIMOTO

概要

これまでに発表した核磁気共鳴スペクトルの基礎演習の論文において、高等学校の化学で取り扱われるアルコール、エーテル、アルケン及びカルボニル化合物の核磁気共鳴(NMR)スペクトルデータの基本となる解説とそれらの化合物に関連する演習問題を示してきた。

NMR スペクトルデータに基づく一連の教育方法は、高等学校レベルでも十分理解できる内容であることも示した。

今回の論文では、一つの塩素原子を含むアルカンのクロロアルカンを取り扱う。ただし、演習問題において、不斉炭素原子を含む光学活性物質は取り扱わない。

この教育方法は、与えられたNMRのスペクトルデータを学生や生徒が分析して、有機化合物の構造を決定する一連の思考過程の形成に十分役立つ内容である。

Keywords : 高等学校の化学, 核磁気共鳴スペクトル, クロロアルカン

1. 緒言

有機化合物の構造解析において、単純な炭素骨格から形成された有機化合物の核磁気共鳴(NMR)スペクトルデータから得られる基本情報を理解することは重要であると考えている。

今までに報告した核磁気共鳴スペクトルの論文において、高等学校の化学で取り扱われるアルコール、エーテル、アルケン及びカルボニル化合物の核磁気共鳴スペクトルデータの基本となる解説とそれらの化合物に関連する演習問題を示した^{1) - 4)}。

香川高専の教育研究報告の今回の号では、一つの塩素原子を含む飽和炭化水素のクロロアルカンを取り扱う。

演習問題では、分子式が $C_6H_{11}Cl$ で表され、不斉炭素原子をもたない物質を取り扱う。

核磁気共鳴(NMR)スペクトルにおいて、不斉炭素原子をもつ光学活性物質の各鏡像体を判別することは、一般的にはできない。このことから、今回の論文においても演習問題では取り扱っていない。

水酸化ナトリウムの工業的製法の過程で、副産物として得られる物質が塩素である。塩素を含む有機化合物は、私たちの豊かな生活には、欠かすことが出来ない物質である。塗料の剥離剤や有機溶媒として使用される塩化メチレンやスポーツ時の打撲処理に使用される冷却スプレーの成分のクロロエタンが、典型的な例として挙げられる。

* 香川高等専門学校 一般教育科

2. ^{13}C NMR 及び ^1H NMR の重要な化学シフト

表1 ^{13}C NMR スペクトルの化学シフト

^{13}C の種類	化学シフト/ppm
	5~45
	30~80
Z = N, O, X	
	65~100
	100~140
	120~150
	165~175
	175~185
	190~200
	205~220

表1において、アルカンの炭素の ^{13}C NMR スペクトルの化学シフトは、最も高磁場側に出現している。注目する炭素に水素が結合した場合の炭素のシグナルは、5~45ppmに発現する。水素の代わりに電気陰性度の大きい塩素が結合した場合、炭素のシグナルは、低磁場側にシフトし、30~80ppmに現れる。この値は、OH基が結合した場合の化学シフトとほぼ同値である。

当然であるが、一つの炭素原子に結合している塩素原子が増えるに従って、その炭素原子の化学シフトは低磁場側にシフトしていく。

加えて、今回の有機化合物では、不斉炭素原子が存在するアルカンの確率が上がるが、通常のNMRスペクトルから、光学異性体のどちらかを判別することは不可能である。このため、この論文においても、光学異性体を扱うことは極力避けている。

表2 ^1H NMR スペクトルの化学シフト

^1H の種類	化学シフト/ppm
	0.9~2
RCH_3	~0.9
R_2CH_2	~1.3
R_3CH	~1.7
	1.5~2.5
Z = C, O	
	~2.5
	2.5~4
Z = O, X	
	4.5~6
	6.5~8
	9~10
	10~12
RO-H	1~5
R-N-H	1~5

アルカンの ^1H NMR スペクトルの化学シフトは、表2に示されている。シグナルは0.9~2ppmに現れる。

一般的に、電気陰性度が大きい塩素が結合することで、 ^1H NMR スペクトルの化学シフトは、塩素が結合していない場合よりも、化学シフトは低磁場側にシフトし、2.5~4ppmに現れる。この値は、OH基が結合した場合の化学シフトとほぼ同値である。

3. クロロアルカンのNMR スペクトルの解説

前回の論文と同様に NMR の専門書のような高度なスペクトル解析は行わない。

また、各 NMR スペクトルの化学シフト値の基準となる物質のシグナルは省略している。

①図1には、クロロエタンの ^{13}C NMR スペクトルのシグナルに化学シフト値と炭素の種類が記入されている。

クロロエタンには化学的環境が異なる炭素が2種類存在する。表1に示されているように、塩素原子が結合していない炭素原子は5~45ppmにシグナルが発現している。一方、塩素原子が結合している炭素原子は30~80ppmにシグナルが発現している。シグナルの発現様式はエタノールと同様である。

②図2には、クロロエタンの ^1H NMR スペクトルのシグナルに化学シフト値と水素の種類が付記されている。

クロロエタンには化学的環境が異なる水素が2種類存在する。表2に示されているように、塩素原子が結合していない炭素原子に結合している水素は0.9~2ppmにシグナルが発現している。一方、塩素原子が結合している炭素原子に結合している水素は2.5~4ppmにシグナルが発現している。シグナルの分裂パターンはエタノールと同一である。

③図3には、1-クロロプロパンの ^{13}C NMR スペクトルのシグナルに化学シフト値と炭素の種類が記入されている。

1-クロロプロパンには化学的環境が異なる炭素が3種類存在する。表1に示されているように、塩素原子が結合していない炭素原子は5~45ppmにシグナルが発現している。一方、塩素原子が結合している炭素原子は30~80ppmにシグナルが発現している。シグナルの発現様式はプロパン-1-オール(1-プロパノール)と同様である。

④図4には、1-クロロプロパンの ^1H NMR スペクトルのシグナルに化学シフト値と水素の種類が付記されている。

1-クロロプロパンには化学的環境が異なる水素が3種類存在する。表2に示されているように、塩素原子が結合していない炭素原子に結合している水素は0.9~2ppmにシグナルが発現している。一方、塩素原子が結合している炭素原子に結合している水素は2.5~4ppmにシグナルが発現している。シグナルの分裂パターンはプロパン-1-オール(1-プロパノール)と同一である。

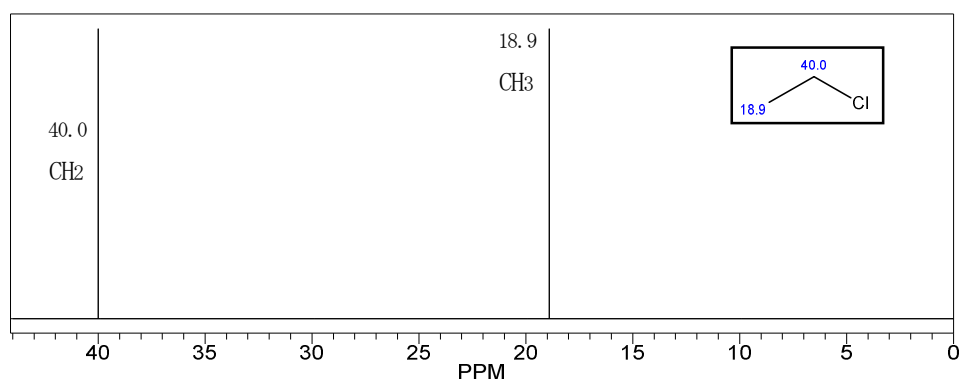


図1 クロロエタンの ^{13}C NMR スペクトル

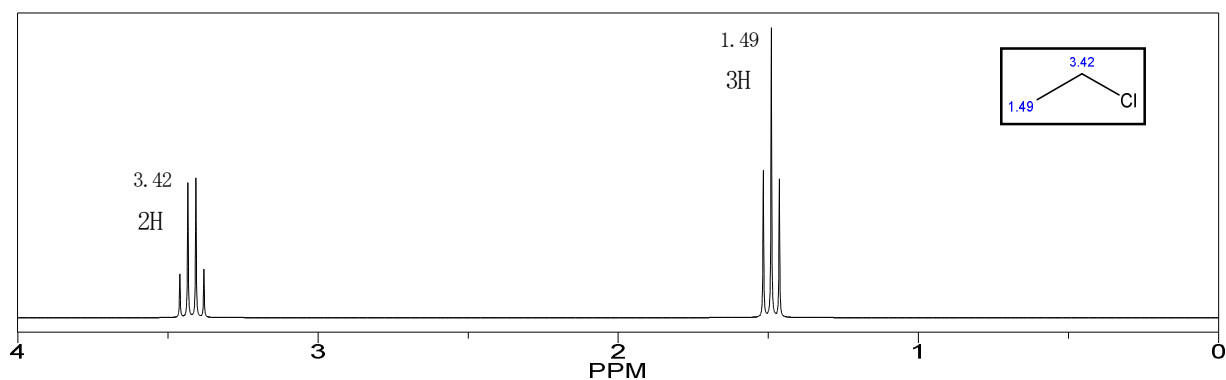


図2 クロロエタンの ^1H NMR スペクトル

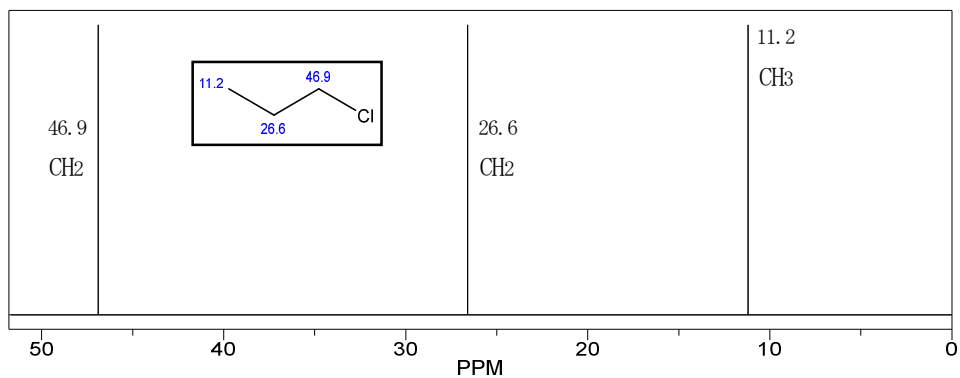


図3 1-クロロプロパンの ^{13}C NMR スペクトル

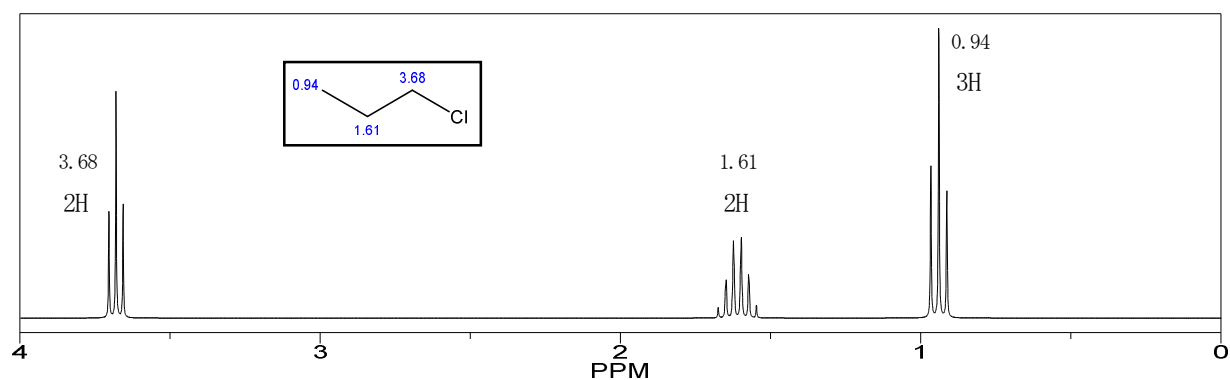


図4 1-クロロプロパンの ^1H NMR スペクトル

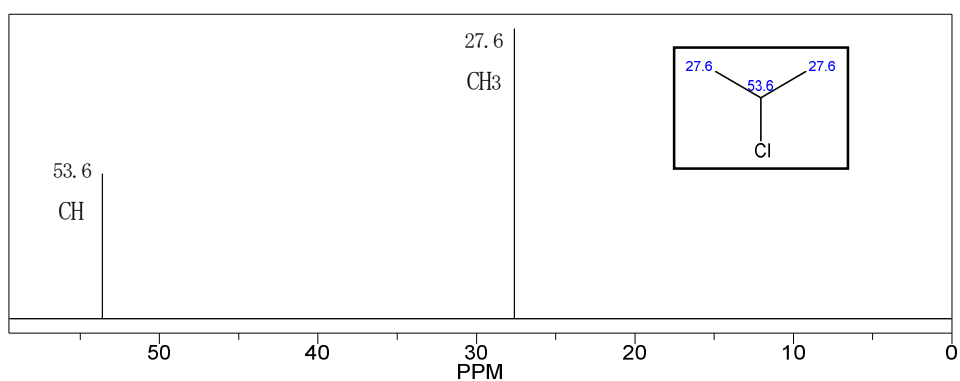


図5 2-クロロプロパンの ^{13}C NMR スペクトル

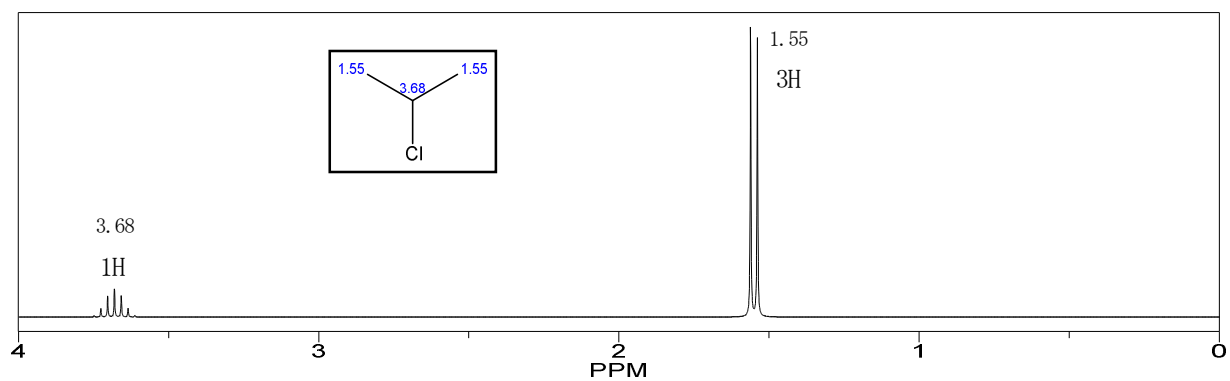


図6 2-クロロプロパンの ^1H NMR スペクトル

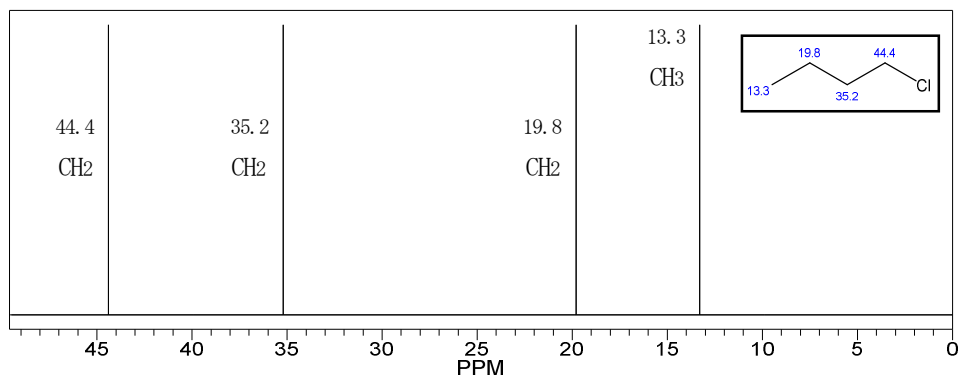


図7 1-クロロブタンの¹³C NMR スペクトル

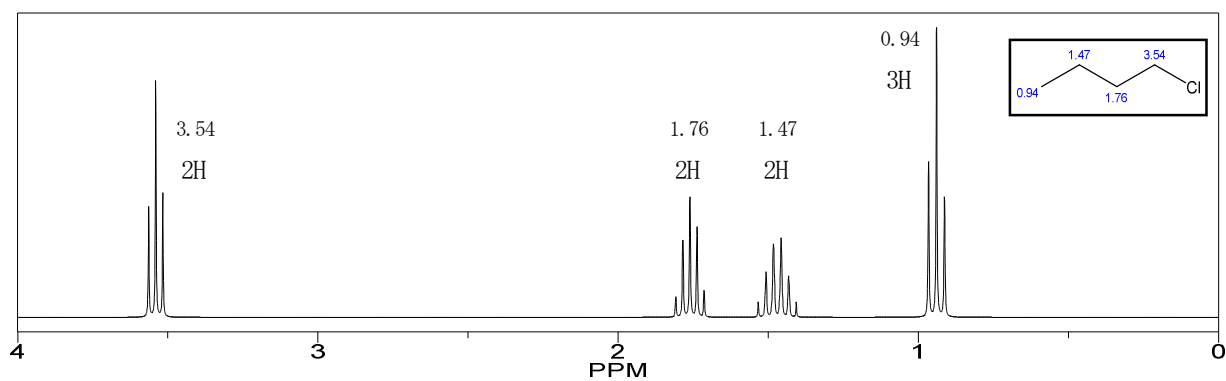


図8 1-クロロブタンの¹H NMR スペクトル

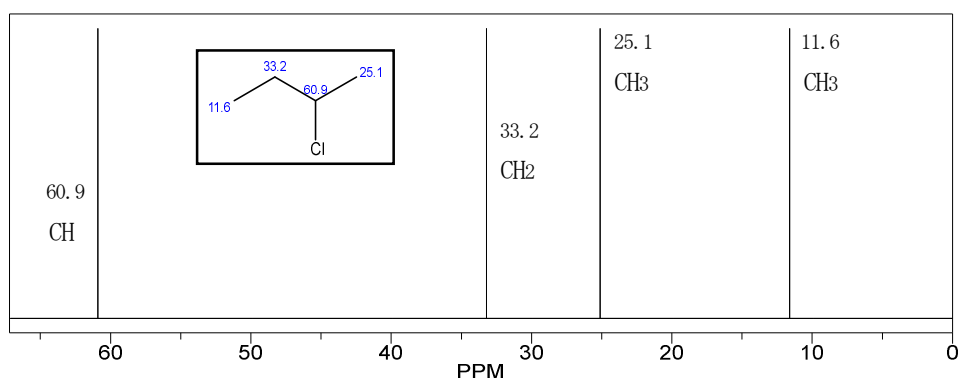


図9 2-クロロブタンの¹³C NMR スペクトル

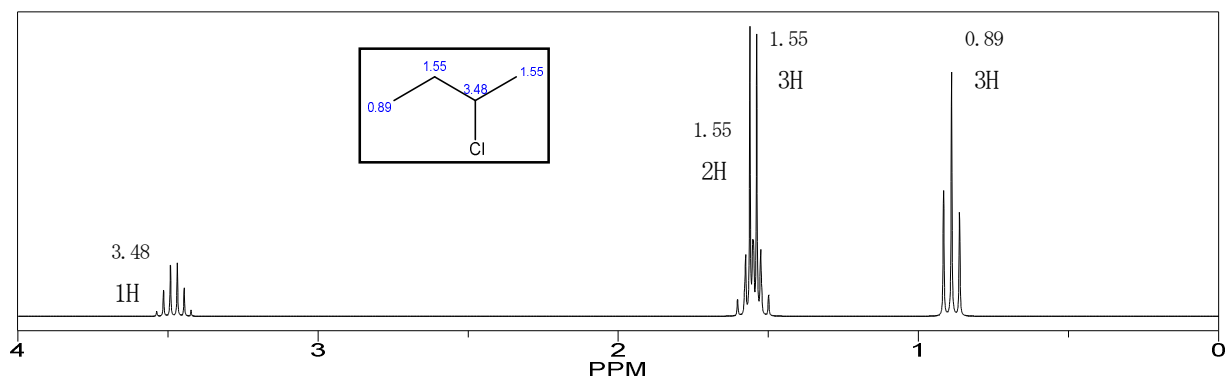


図10 2-クロロブタンの¹H NMR スペクトル

⑤図5には、2-クロロプロパンの¹³C NMR スペクトルのシグナルに化学シフト値と炭素の種類が記入されている。

2-クロロプロパンには化学的環境が異なる炭素が2種類存在する。表1に示されているように、塩素原子が結合していない炭素原子は5~45ppmにシグナルが発現している。一方、塩素原子が結合している炭素原子は30~80ppmにシグナルが発現している。シグナルの発現様式はプロパン-2-オール(2-プロパノール)と同様である。

⑥図6には、2-クロロプロパンの¹H NMR スペクトルのシグナルに化学シフト値と水素の種類が付記されている。

2-クロロプロパンには化学的環境が異なる水素が2種類存在する。表2に示されているように、塩素原子が結合していない炭素原子に結合している水素は0.9~2ppmにシグナルが発現している。一方、塩素原子が結合している炭素原子に結合している水素は2.5~4ppmにシグナルが発現している。シグナルの分裂パターンはプロパン-2-オール(2-プロパノール)と同一である。

⑦図7には、1-クロロブタンの¹³C NMR スペクトルのシグナルに化学シフト値と炭素の種類が記入されている。

1-クロロブタンには化学的環境が異なる炭素が4種類存在する。表1に示されているように、塩素原子が結合していない炭素原子は5~45ppmにシグナルが発現している。一方、塩素原子が結合している炭素原子は30~80ppmにシグナルが発現している。シグナルの発現様式はブタン-1-オール(1-ブタノール)と同様である。

⑧図8には、1-クロロブタンの¹H NMR スペクトルのシグナルに化学シフト値と水素の種類が付記されている。

1-クロロブタンには化学的環境が異なる水素が4種類存在する。表2に示されているように、塩素原子が結合していない炭素原子に結合している水素は0.9~2ppmにシグナルが発現している。一方、塩素原子が結合している炭素原子に結合している水素は2.5~4ppmにシグナルが発現している。シグナルの分裂パターンはブタン-1-オール(1-ブタノール)と同一であり、シグナルの分裂パターンの学習に最適な形が現れている。

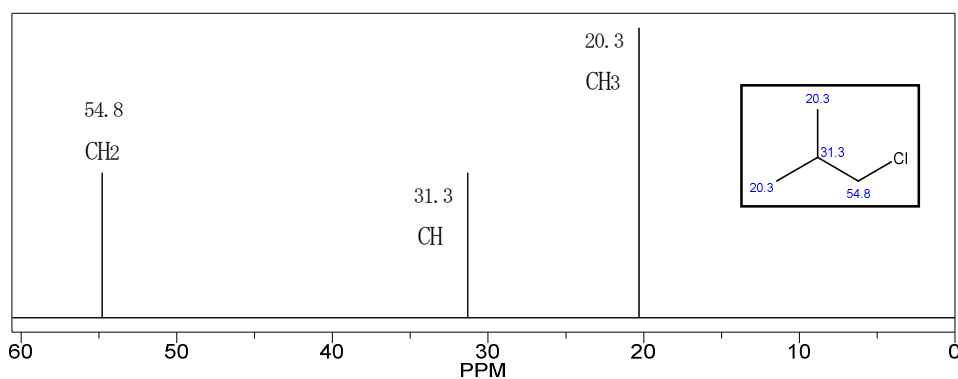


図11 1-クロロ-2-メチルプロパンの¹³C NMR スペクトル

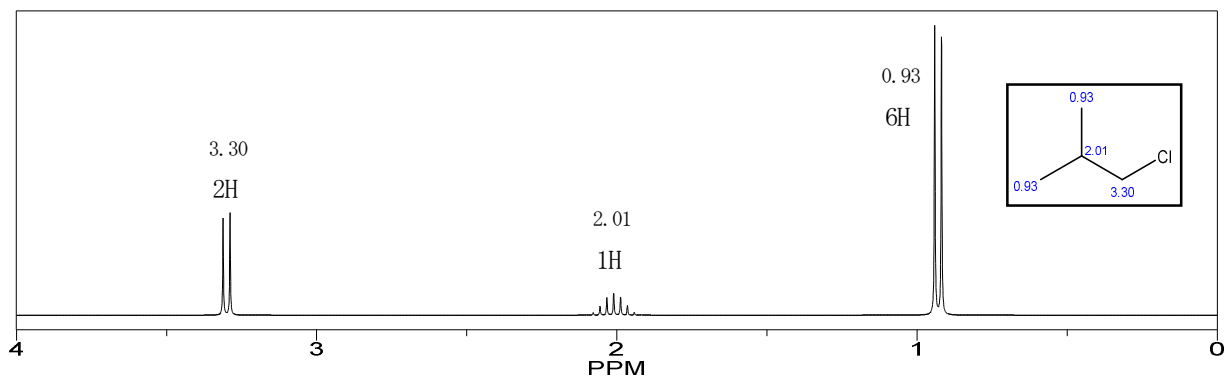
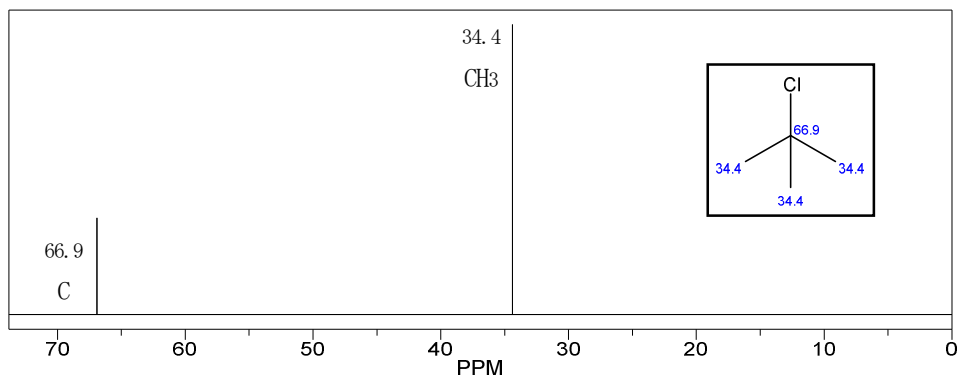
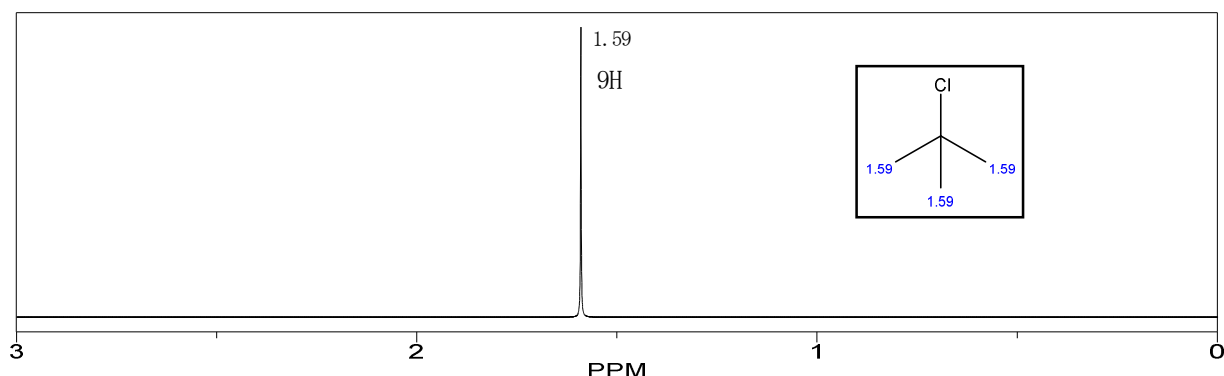


図12 1-クロロ-2-メチルプロパンの¹H NMR スペクトル

図13 2-クロロ-2-メチルプロパンの ^{13}C NMR スペクトル図14 2-クロロ-2-メチルプロパンの ^1H NMR スペクトル

⑨図9には、2-クロロブタンの ^{13}C NMR スペクトルのシグナルに化学シフト値と炭素の種類が記入されている。

2-クロロブタンには化学的環境が異なる炭素が4種類存在する。表1に示されているように、塩素原子が結合していない炭素原子は5~45ppmにシグナルが発現している。一方、塩素原子が結合している炭素原子は30~80ppmにシグナルが発現している。シグナルの発現様式はブタン-2-オール(2-ブタノール)と同様である。

⑩図10には、2-クロロブタンの ^1H NMR スペクトルのシグナルに化学シフト値と水素の種類が付記されている。

2-クロロブタンには化学的環境が異なる水素が4種類存在する。表2に示されているように、塩素原子が結合していない炭素原子に結合している水素は0.9~2ppmにシグナルが発現している。一方、塩素原子が結合している炭素原子に結合している水素は2.5~4ppmにシグナルが発現している。2-クロロブタンには不斉炭素原子が存在する。通常のNMRスペクトルでは、鏡像体のどちらかを判別することはできない。

⑪図11には、1-クロロ-2-メチルプロパンの ^{13}C NMR スペクトルのシグナルに化学シフト値と炭素の種類が記入されている。

1-クロロ-2-メチルプロパンには化学的環境が異なる炭素が3種類存在する。表1に示されているように、塩素原子が結合していない炭素原子は5~45ppmにシグナルが発現している。一方、塩素原子が結合している炭素原子は30~80ppmにシグナルが発現している。シグナルの発現様式は2-メチルプロパン-1-オールと同様である。

⑫図12には、1-クロロ-2-メチルプロパンの ^1H NMR スペクトルのシグナルに化学シフト値と水素の種類が付記されている。

1-クロロ-2-メチルプロパンには化学的環境が異なる水素が3種類存在する。表2に示されているように、塩素原子が結合していない炭素原子に結合している水素は0.9~2ppm付近にシグナルが発現している。一方、塩素原子が結合している炭素原子に結合している水素は2.5~4ppmにシグナルが発現している。シグナルの分裂パターンは2-メチルプロパン-1-オールと同一である。

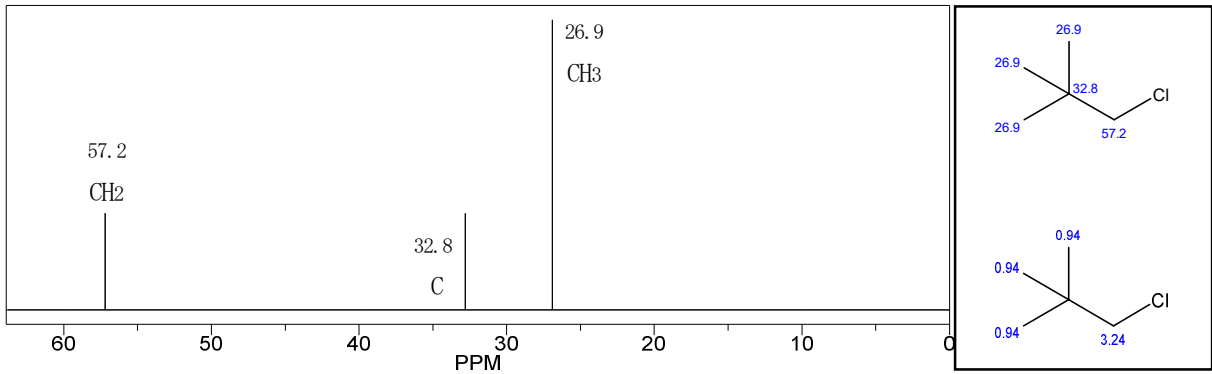


図 15 A ^{13}C NMR スペクトル 1-クロロ-2,2-ジメチルプロパン

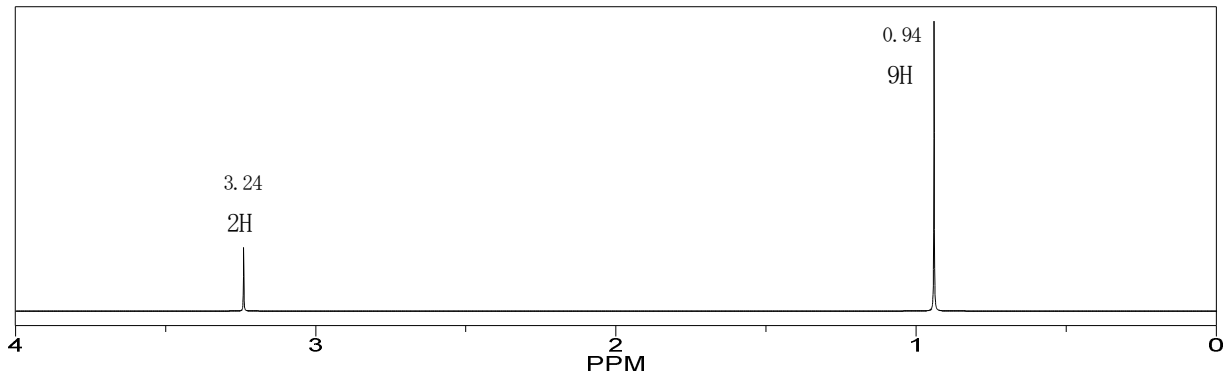


図 16 A ^1H NMR スペクトル 1-クロロ-2,2-ジメチルプロパン

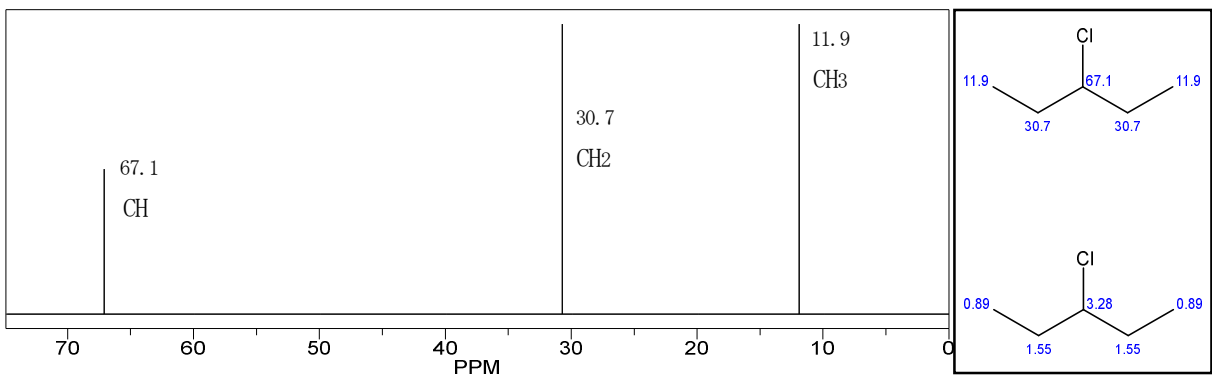


図 17 B ^{13}C NMR スペクトル 3-クロロペンタン

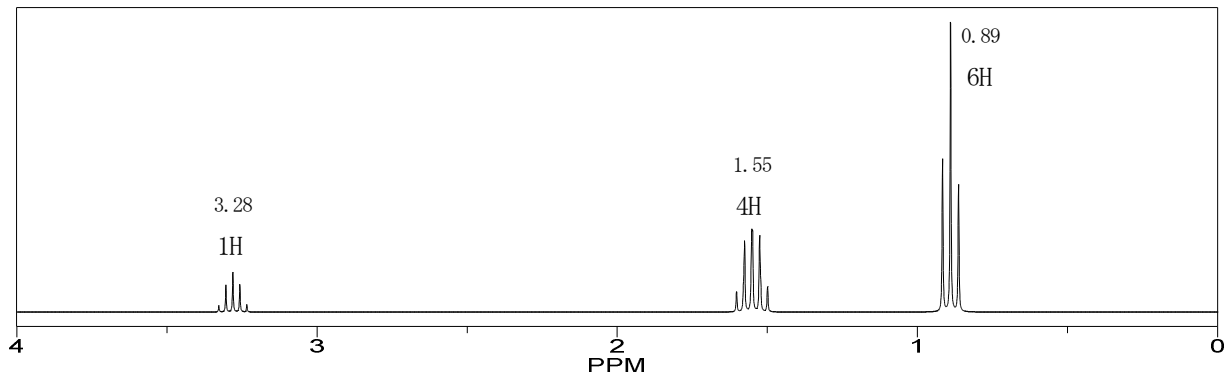
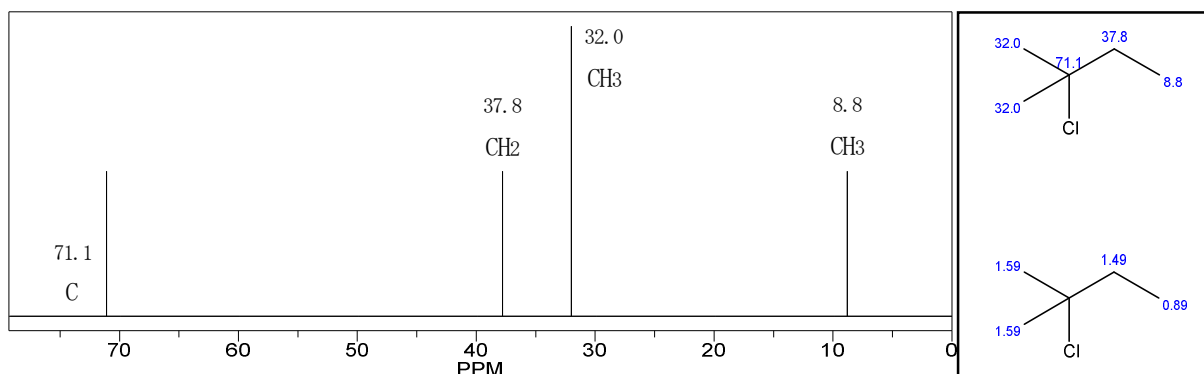
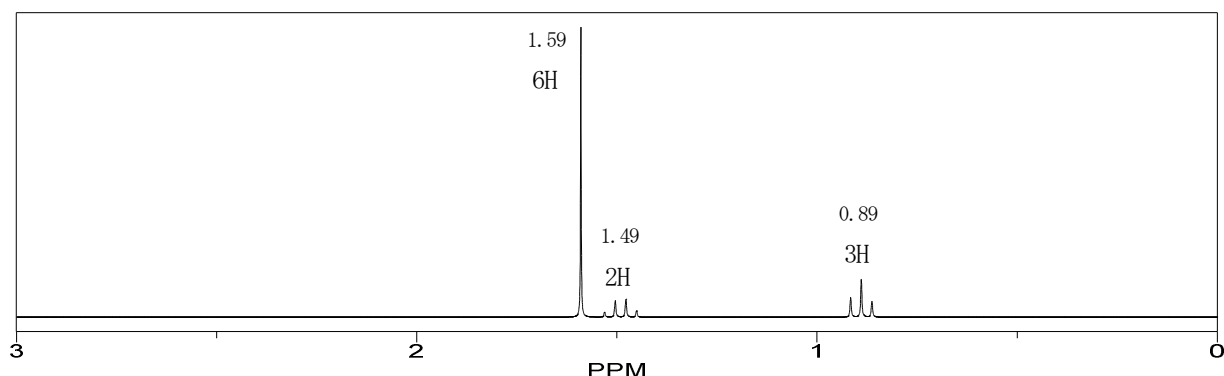


図 18 B ^1H NMR スペクトル 3-クロロペンタン

図 19 C ^{13}C NMR スペクトル 2-クロロ-2-メチルブタン図 20 C ^1H NMR スペクトル 2-クロロ-2-メチルブタン

⑬図 13 には、2-クロロ-2-メチルプロパンの ^{13}C NMR スペクトルのシグナルに化学シフト値と炭素の種類が記入されている。

2-クロロ-2-メチルプロパンは分子の対称性がよいため、化学的環境が異なる炭素は 2 種類存在する。表 1 に示されているように、塩素原子が結合していない炭素原子は 5~45ppm にシグナルが発現している。一方、塩素原子が結合している炭素原子は 30~80ppm にシグナルが発現している。シグナルの発現様式は 2-メチルプロパン-2-オールと同様である。

⑭図 14 には、2-クロロ-2-メチルプロパンの ^1H NMR スペクトルのシグナルに化学シフト値と水素の種類が付記されている。

2-クロロ-2-メチルプロパンは分子の対称性がよいため、化学的環境が異なる水素は 1 種類存在する。表 2 に示されているように、塩素原子が結合していない炭素原子に結合している水素は 0.9~2ppm 付近にシグナルが発現している。シグナルの分裂パターンは 2-メチルプロパン-2-オールと同一である。

4. 演習：分子式 $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{Cl}$ であり、不斉炭素原子をもたない各異性体の特定

①各 NMR スペクトルにおいて、四角に囲まれた分子式と名称は、当然隠した状態で学生に問題を提示する。 $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{Cl}$ の分子式で、不斉炭素原子をもたないクロロアルカンとして、5 種類が導出される。表 3 に各異性体の NMR データをまとめた。

②2 種類の CH_3 をもつクロロアルカンは、2-クロロ-2-メチルブタンとなり、C が該当する。

4 種類の CH_2 をもつクロロアルカンは、1-クロロペンタンとなり、E が該当する。

2 種類の CH_2 をもつクロロアルカンは、1-クロロ-3-メチルブタンとなり、D が該当する。

CH_2 は 1 種類のみで、 ^1H NMR スペクトルにシングレットとして現れるクロロアルカンは、1-クロロ-2,2-ジメチルプロパンとなり、A が該当する。

CH_3 , CH_2 , CH は各 1 種類存在し、 ^1H NMR スペクトル CHCH_2CH_3 に特徴的な分裂パターンが現れるクロロアルカンは、3-クロロペンタンとなり、B が該当する。

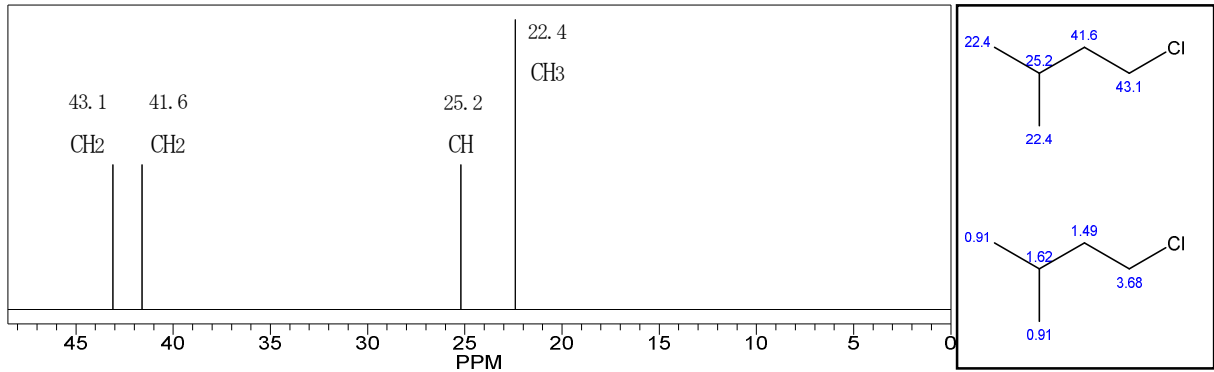


図 21 D ^{13}C NMR スペクトル 1-クロロ-3-メチルブタン

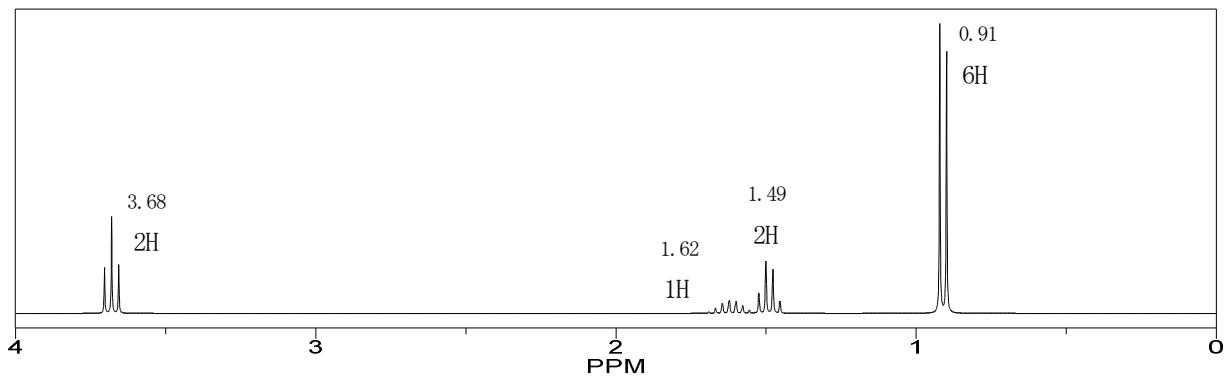


図 22 D ^1H NMR スペクトル 1-クロロ-3-メチルブタン

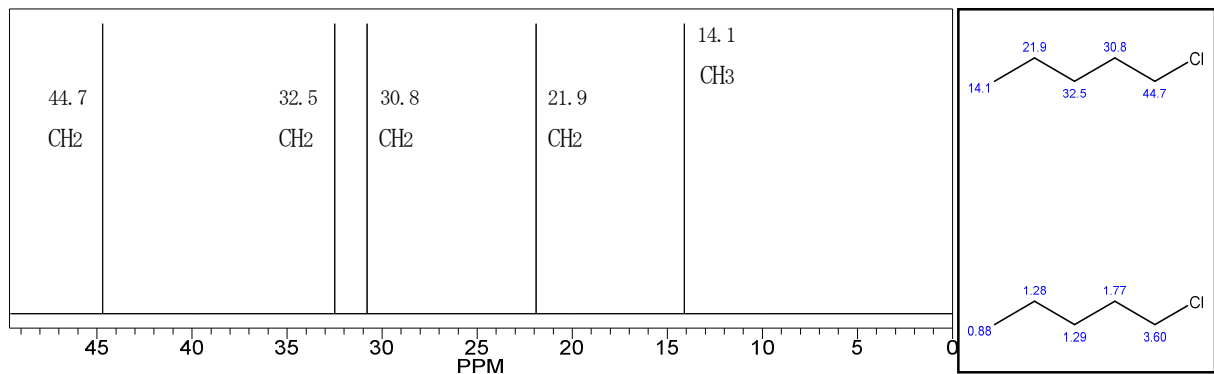


図 23 E ^{13}C NMR スペクトル 1-クロロペンタン

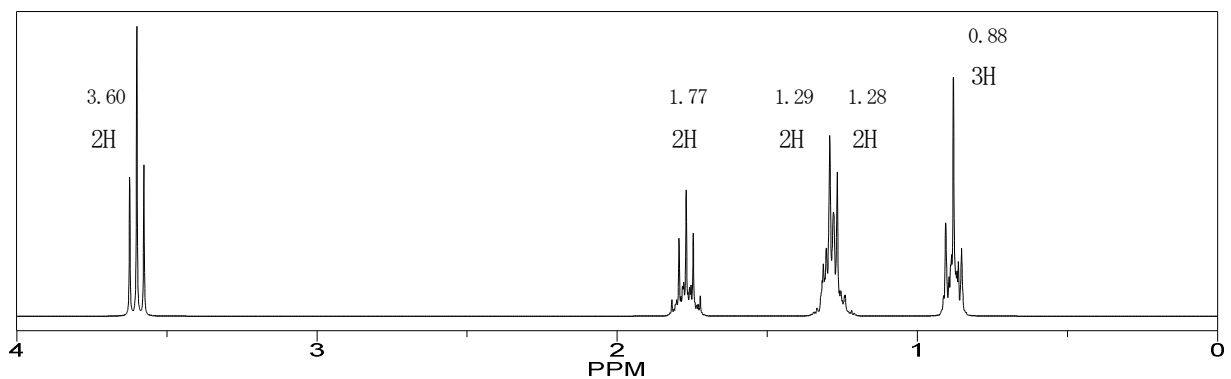


図 24 E ^1H NMR スペクトル 1-クロロペンタン

表3 分子式 $C_5H_{11}Cl$ であり、不斉炭素原子をもたない各異性体

化合物	CH ₃	CH ₂	CH	C	化合物の名称
A	1	1	0	1	1-クロロ-2,2-ジメチルプロパン
B	1	1	1	0	3-クロロペンタン
C	2	1	0	1	2-クロロ-2-メチルブタン
D	1	2	1	0	1-クロロ-3-メチルブタン
E	1	4	0	0	1-クロロペンタン

5. 結 言

今までに発表した論文と同様に、この教育方法によって、学生や生徒は、核磁気共鳴スペクトルの基本的な内容と代表的な有機化合物のスペクトルデータを理解し、未知の有機化合物の構造を決定する手順を習得できる。

今後は、塩素原子を含むカルボニル化合物(ケトン)のNMR スペクトルの教材を開発していきたい。

参考文献

- 1) 橋本典史, 高等学校の化学への核磁気共鳴スペクトルの導入-1, 香川高等専門学校研究紀要, 13, 135-144, 2022.
- 2) 橋本典史, 核磁気共鳴スペクトルの基礎演習: アルケンとベンゼン, 香川高等専門学校教育研究報告, 1, 115-125, 2025.
- 3) 橋本典史, 核磁気共鳴スペクトルの基礎演習: アルデヒドとケトン及びカルボン酸, 香川高等専門学校教育研究報告, 1, 127-138, 2025.
- 4) 橋本典史, 核磁気共鳴スペクトルの基礎演習: 分子式 $C_5H_{10}O$ の異性体の特定, 香川高等専門学校教育研究報告, 1, 139-149, 2025.
- 5) 各NMR スペクトルは, PerkinElmer の ChemBioDraw を用いて作成した。